

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-155340

(43)Date of publication of application : 27.05.2003

(51)Int.Cl. C08G 65/48

(21)Application number : 2001-353194 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 19.11.2001 (72)Inventor : ISHII KENJI
HIRAMATSU MASAO
MIYAMOTO MAKOTO

(54) OLIGOMER OF THERMOSETTING PPE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting resin having excellent electrical properties and toughness of PPE (polyphenylene ether) and improved compatibility with other resins and moldability and to widen the application field to various uses including electronic use.

SOLUTION: The thermosetting resin having high activity and holding the excellent electrical properties and toughness of PPE is produced by converting both terminals of a bifunctional PPE oligomer having a biphenyl nucleus into thermosetting functional groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-155340
(P2003-155340A)

(43)公開日 平成15年5月27日(2003.5.27)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 65/48

識別記号

F I

C 0 8 G 65/48

ナ-コ-ト⁷(参考)

4 J 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願2001-353194(P2001-353194)

(22)出願日

平成13年11月19日(2001.11.19)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 石井 賢治

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 平松 聖生

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(74)代理人 10011/891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热硬化性PPEのオリゴマーバイ

(57)【要約】

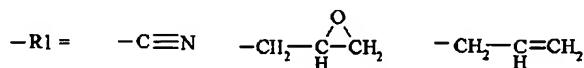
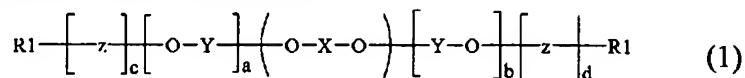
【課題】PPEの優れた電気特性・強韌性を有し、他樹脂との相溶性、成形加工性を改善した熱硬化性樹脂を提案し、さらに、エレクトロニクス分野をはじめとする多種多様な用途に幅広く利用できる形にすること。

【解決手段】ビフェニル核を有する2官能性PPEオリゴマーの両末端を熱硬化性官能基に変換することで、PPEの優れた電気特性・強韌性を引継いだ活性の高い熱硬化性樹脂を作り得た。

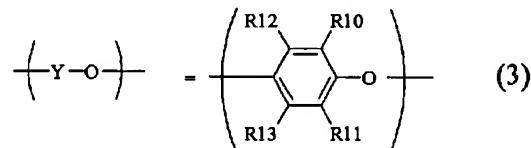
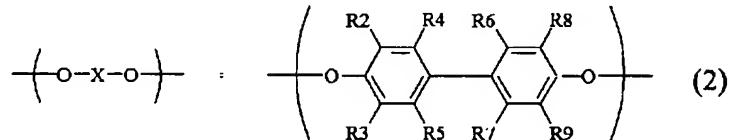
(2) 003-155340 (P 2003-155340A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の構造式(1)で示される熱硬化性樹脂。



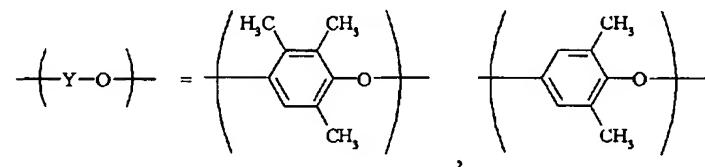
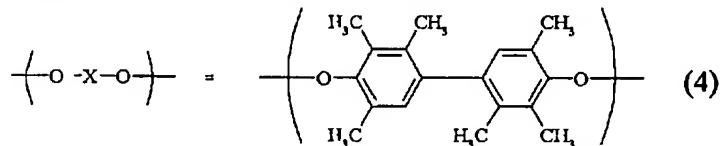
【化1】



(式中、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は構造式(2)で示され、R2,R3,R4,R6,R8,R9は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R5,R6,R7は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R10,R11は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R12,R13は、同一

または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。)
【請求項2】 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ が構造式(4)で示され、 $-(\text{Y}-\text{O})-$ が構造式(5)あるいは構造式(6)あるいは構造式(5)と構造式(6)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂。

【化2】

【請求項3】 $-(\text{Y}-\text{O})-$ が構造式(6)で示される構造を有する請求項2記載の熱硬化性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、両末端に熱硬化性官能基を有する2官能型フェニレンエーテルのオリゴマ一体に関するもので、低誘電率、低誘電正接、高タフネスが要求されるエレクトロニクス分野をはじめとし、塗装、接着、成形用など多種多様な用途に用いられる熱硬

化性樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気・電子用途の材料には、伝送信号の高速化に伴い高周波(ギガヘルツ帯)の利用のために、時間遅延を小さくする低誘電率化、そして損失を小さくする低誘電正接化が望まれる。また、熱衝撃で発生すると考えられているマイクロクラックを抑制し高い信頼性を得るために高タフネス化も望まれる。これらの要望に対し、諸特性を持ち合わせる改質ポリマーとして、ポリフ

(3) 003-155340 (P 2003-155340A)

エニレンエーテル(PPE)などのエンジニアリングプラスチックスを配合する試みが行われている。しかし、熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を直接配合することに起因して、樹脂同士の相溶性や成形加工性に課題が残る。

【0003】相溶性改善のためには、相溶化剤として他の樹脂とのブレンドにより改善する方法や、PPEとシアネット樹脂の擬似IPN構造化の検討(特開平11-21452等)がなされているが、成形加工性・耐熱性までは解決されていない。また、成形性改善のためには、高分子PPEを低分子にする方法等の検討がなされている。例えば、高分子PPEとポリフェノール類をラジカル触媒下で再分配させる方法(特開平9-291148等)、あるいは2価のフェノールと1価のフェノールを酸化重合する方法(特公平8-011747)等が知られている。いずれも高分子体が存在し、効率良く2官能型低分子オリゴマートをえることができない。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、PPEの優れた電気特性・強靭性を有し、他樹脂との相溶性、成形加工性を改善した熱硬化性樹脂を提案することである。さらに、エレクトロニクス分野をはじめとする多種多様な用途に幅広く利用できる形にすることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、PPEの優れた電気特性・強靭性を引継いだ2官能性PPEオリゴマーを合成した(特願2001-196569)。これを更に、活性の高い熱硬化性樹脂にするために鋭意検討を重ねた結果、構造式(7)で示され、-(0-X-0)-が構造式(2)であり、-(Y-0)-が構造式(3)で定義される1種類の構造、または2種類以上の構造がランダムに配列した2官能PPEのオリゴマートの末端を熱硬化性官能基に変換することで、目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。以下に、本発明を詳細に説明する。

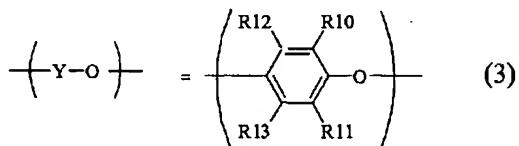
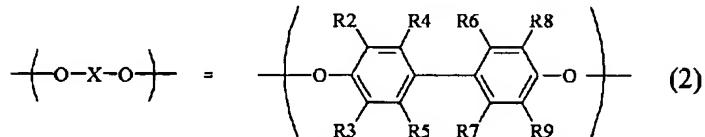
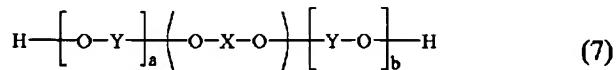
【0006】本発明は、フェノール類の酸化カップリングおよび酸化重合において、そのフェノール自身の酸化速度を緩和させることで、効率的に新規フェノール性樹脂を製造することを特徴とする。そのために、従来酸化重合反応に必要とされていた2,6位の置換基に加えて、3位に置換基を導入した化合物を原料に用いることで、本発明を完成するに至った。その効果を例示するなら、2,

6-ジメチルフェノールの酸化カップリングにおいては、副生ジフェノキノンの存在のために溶液のpHを8~9にする検討(特開昭60-152433)がなされているが、3位に置換基をもつ2,3,6-トリメチルフェノールを用いた酸化カップリングではより安定に反応を行うためにpH=13程度の高いアルカリ条件で効率的に製造を行うことができる(特願2001-319064号)。また、特願2001-196569号に示したように、酸化重合反応においては、2価のフェノールに上述2,3,6-トリメチルフェノールから得られたジオールと1価のフェノールとして2,6-ジメチルフェノール単独あるいは、2,3,6-トリメチルフェノール単独あるいは、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの混合物を共重合することで、2官能型PPEのオリゴマートを効率良く製造することが可能となった。さらに、このフェノールから誘導される熱硬化性の誘導体(シアネット体、エポキシ体、アリル体)においては、メチル基増加の影響で、低誘電特性に寄与すると考えられる。すなわち、3位の置換基の存在が、本発明にとって非常に重要なことを見出したのである。

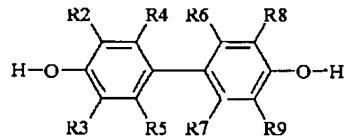
【0007】本発明の中間体である2官能PPEのオリゴマートとは、下記の構造式(7)に示す様な構造を有し、-(0-X-0)-が構造式(2)で定義され、-(Y-0)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。式中、R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R₅, R₆, R₇, R₁₂, R₁₃は、同一または異なるてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。a, bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示しており、R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁が水素原子でないことが必須のPPEのオリゴマートである。好ましくは、-(0-X-0)-が構造式(4)の通り、R₂, R₃, R₄, R₇, R₈, R₉がメチル基、R₅, R₆が水素原子であり、-(Y-0)-がR₁₀, R₁₁, R₁₂がメチル基、R₁₃が水素原子である構造式(5)で示される単独あるいは、R₁₀, R₁₁がメチル基、R₁₂, R₁₃が水素原子である構造式(6)で示される単独あるいは、構造式(5)と構造式(6)がランダムに配列した構造を有することが望ましい。

【化4】

(4) 003-155340 (P 2003-155340A)



【0008】本発明の中間体である2官能PPEオリゴマーについて説明する。構造式(7)で示されるPPEのオリゴマーワークは、構造式(8)で示される2価のフェノールと、構造式(9)で定義される1価のフェノールの単独または混合



【0009】ここで、構造式(8)の2価のフェノールとは、R2,R3,R4,R8,R9は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R5,R6,R7は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、R2,R3,R4,R8,R9が水素原子でないことが必須の2価のフェノールであり、2,3,3',5,5'-ペンタメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、などが好ましい。

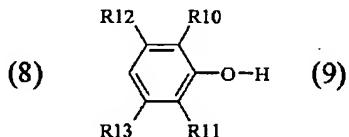
【0010】次に、構造式(9)の1価のフェノールとは、R10,R11は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R12,R13は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。特に、2,6位に置換基を有するもの単独、またはこれと3位あるいは3,5位に置換基を有するものが併用されることが好ましい。さらに好ましくは、単独では2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノールがよく、併用では2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールがよい。

【0011】酸化の方法については直接酸素ガスあるいは空気を使用する方法がある。また、電極酸化の方法もある。いずれの方法でも良く、特に限定されない。安全性および設備投資が安価であることから空気酸化が好ましい。

【0012】酸素ガスあるいは、空気を用いて酸化重合をする場合の触媒としては、CuCl、CuBr、Cu₂SO₄、CuCl

物を、トルエン-アルコールあるいはケトン溶媒中で酸化重合することで、効率的に製造することができる。

【化5】



2、CuBr₂、CuSO₄、CuI等の銅塩等の一種または二種以上が用いられ、上記触媒に加えて、モノ-及びジメチルアミン、モノ-及びジエチルアミン、モノ-及びジプロピルアミン、モノ-及びジ-n-ブチルアミン、モノ-及びジ-sec-ジプロピルアミン、モノ-及びジベンジルアミン、モノ-及びジシクロヘキシルアミン、モノ-及びジエタノールアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルジメチルアミン、アリルエチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、モルホリン、メチル-n-ブチルアミン、エチルイソプロピルアミン、ベンジルメチルアミン、オクチルベンジルアミン、オクチル-クロロベンジルアミン、メチル(フェニルエチル)アミン、ベンジルエチルアミン、N-n-ブチルジメチルアミン、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、ジ(クロロフェニルエチル)アミン、1-メチルアミノ-4-ペンテン、ピリジン、メチルピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン等を一種または二種以上のアミンが併用される。銅塩及びアミンであれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0013】反応溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシリレン等の芳香族炭化水素系溶剤、エチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤等に加えて、アルコール系溶剤あるいはケトン系溶剤と併用することができる。アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、メチルプロピレンジグリコール、ジエチレングリコールエチルエーテル、ブチルプロピレングリコール、アロピルプロピレングリコール等が挙げられ、ケトン系溶

(5) 003-155340 (P 2003-155340A)

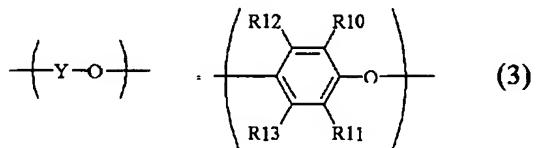
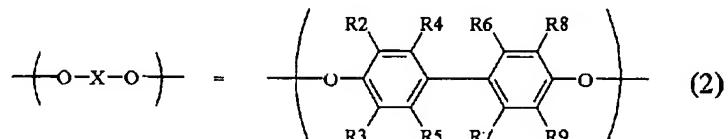
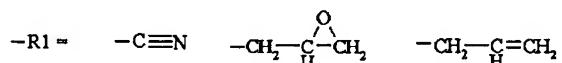
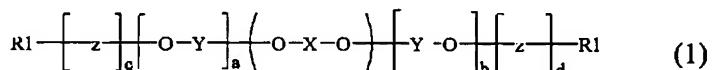
剂としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】反応温度については、特には限定されないが、25~50°Cが好ましい。酸化重合が発熱反応のため、50°C以上では温度制御が困難で分子量制御が困難となる。25°C以下では反応速度が極端に遅くなるために、効率的な製造ができなくなる。

【0015】本発明の熱硬化性PPEのオリゴマーワークは、構造式(1)に示される。すなわち、-(O-X-O)-は構造式(2)で示され、R2,R3,R4,R8,R9は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R5,R6,R7は、同一または異なる

てもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-(Y-O)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R10,R11は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R12,R13は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~300の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。

【化6】



【0016】Z部には、炭素数1以上で酸素原子を含んでよい有機基をおくことができる。例示すると、 $-(\text{CH}_2-)$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{O}-)$ などであるが、これらに限定されることはない。付加する方法は、構造式(7)で示される中間体に直接付加する方法や、誘導体合成時に炭素鎖の長いハロゲン化物を使用する方法があるが、これらに限定されることはない。

【0017】以下の説明は、便宜上、最も単純構造である構造式(7)で示される中間体からの誘導体について、説明する。熱硬化性PPEのオリゴマーワークを製造するための中間体には、上述の構造式(7)で示される2官能PPEのオリゴマーを用いるが、反応液から分離した粉末または反応液に溶解した形のどちらでも用いることができる。

【0018】本発明のシアナート体の製造方法について例示する。中間体として上述の構造式(7)で示される2官能型で末端にフェノール性水酸基を有する化合物をクロロシアン、プロモシアン等のハロゲン化シアンと、塩基の存在下、脱ハロゲン化水素反応させて合成することができる。

【0019】塩基としては、トリメチルアミン、トリエ

チルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルアニリン、ビリジンなどの三級アミンおよび、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどが代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0020】反応溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ニトロメタン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよびジオキサンなどが代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0021】反応温度は、クロロシアンを用いる場合は-30°Cと+13°C(沸点)の間で行うことが好ましい。また、プロモシアンを用いる場合は-30°Cと+65°Cの間で行うことが好ましい。

【0022】次に、本発明のエポキシ体の製造方法について例示する。中間体として上述の構造式(7)で示される2官能型で末端にフェノール性水酸基を有する化合物をエピクロロヒドリン等のハロゲン化グリシルと、塩

(6) 003-155340 (P2003-155340A)

基の存在下で、脱ハロゲン化水素反応させて合成することができる。

【0023】塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどが代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0024】反応温度は、-10°Cと110°Cの間で行なうことが好ましい。

【0025】次に、本発明のアリル体の製造方法について例示する。中間体として上述の構造式(7)で示される2官能型で末端にフェノール性水酸基を有する化合物をアリルブロミド、アリルクロリド等のハロゲン化アリルあるいは、炭素鎖の長い4-ブロモ-1-ブテンなどと、相間移動触媒存在下、塩基条件で脱ハロゲン化水素反応させて合成することができる。

【0026】相間移動触媒としては、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムイオダイド、ベンジルトリ-n-ブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、ベンジル-n-ブチルアンモニウムイオダイドなどの第四級アンモニウム塩あるいは第四級ホスホニウム塩が代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0027】塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどが代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0028】反応温度は、-10°Cと60°Cの間で行なうことが好ましい。

【0029】本発明の熱硬化性PPEのオリゴマーハーは、単独あるいは他のシアナート化合物、エポキシ化合物、他の重合可能な化合物もしくは触媒を混合した樹脂組成物として硬化することができる。

【0030】硬化の方法は、公知の方法がすべて適用可能である。上記の他のシアナート化合物を例示すると、-あるいはp-フェニレンビスマレイミド、1,3,5-トリシアネートベンゼン、4,4'-ジシアナートビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジシアナートビフェニル、2,3,3',5,5'-ペンタメチル-4,4'-ジシアナートビフェニル、2,2'3,3',5,5'-ヘキサメチル-4,4'-ジシアナートビフェニル、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、1-(2,3,5-トリメチル-4-シアナートフェニル)-1-(3,5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタン、ビス(2,3,5-トリメチル-4-シアナートフェニル)メタン、1,1-ビス(4-シアナートフェニル)エタン、1-(2,3,5-トリメチル-4-シアナートフェニル)-1-(3,5-ジメチル-4-シアナートフェニル)

ニル)エタン、1,1-ビス(2,3,5-トリメチル-4-シアナートフェニル)エタン、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、2-(2,3,5-トリメチル-4-シアナートフェニル)-2-(3,5-ジメチル-4-シアナートフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3,5-トリメチル-4-ジシアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)エーテル、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、ビス(4-シアナートフェニル)スルフィド、4,4'-ジシアナートベンゾフェノン、トリス(4-シアナートフェニル)メタンの様な、シアナート基を持つ芳香環が直接結合しているビフェノールあるいは橋状部によって結合しているビスあるいはポリシアネット化合物、およびこれらシアネット化合物のプレポリマー、これらシアネット化合物とジアミン類とのプレポリマー、およびフェノール、o-クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるシアネット基含有ノボラック型フェノール系樹脂等の一種または二種以上を挙げることができる。

【0031】上述のシアノ酸エステル化合物のプレポリマーについて説明する。分子中に2個以上のシアネット基を有する多官能性シアノ酸エステル化合物は、シアネット基の三量化によってトリアジン環を形成し高分子化する。この中で、200~6000の分子量体がプレポリマーとして用いられる。このプレポリマーは、上述の多官能性シアノ酸エステル化合物モノマーを、例えば、鉛酸、ルイス酸などの酸；ナトリウムアルコート、第三級アミン類などの塩基；炭酸ナトリウムなどの塩類などを触媒として重合させることにより得られる。このプレポリマー中には、一部モノマーが含有し、モノマーとポリマーとの混合物の形態をしており、プレポリマーは硬化物を作製する際に好適に使用される。

【0032】他の重合可能な化合物としては、ビスマレイミドやエポキシ樹脂などがあり、それらを混合系として用いることも可能である。

【0033】上記のビスマレイミドを例示すると、N,N'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-フェニレンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N,N'-キシリレンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルシクロヘキサンビスマレイミド、N,N'-ジクロロ-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルシクロヘキサンビスマレイミド、N,N'-ジフェニルメタノビスマレイミド、N,N'-ジフェニルエーテルビスマチルマレイミド、N,N'-ジフェニルスルホンビスマチルマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマチルマレイミド、およびこれらN,N'-ビスマレイミド化合物のプレポリマー、これらビスマレイミド化合物とジアミン類とのプレポリマーおよびアニリン・ホルマ

(7) 003-155340 (P 2003-155340A)

リン重縮合物のマレイミド化物またはメチルマレイミド化物を挙げることができる。

【0034】また、上記のエポキシ樹脂を例示すると、ビフェノールおよびその2,2',3,3',5,5'位のいずれか一つ以上をハロゲン原子あるいは炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基に置換してあるもの、ビスフェノールAおよびその2,3,5位のいずれか一つ以上をハロゲン原子あるいは炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基に置換してあるもの、ビスフェノールFおよびその2,3,5位のいずれか一つ以上をハロゲン原子あるいは炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基に置換してあるものの、ハイドロキノン、レゾルシン、フロログリシン、トリス-4-(ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テロラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等の2価あるいは3価以上のフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物、フェノール、o-クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック型エポキシ樹脂、アニリン、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、4-アミノ-m-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1,4-シクロヘキサン-ビス(メチルアミン)、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン等から誘導されるアミン系エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレタル酸、イソフルタル酸等の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル系化合物、5,5-ジメチル・ヒダントイン等から誘導されるヒダントイン系エポキシ樹脂、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロピル)シクロヘキシル]プロパン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ樹脂、その他、トリグリシジルイソシアヌレート、2,4,6-トリグリシドキシ-S-トリアジン等の一種または二種以上を挙げができる。

【0035】また、上記の樹脂組成物に、それぞれの成分に対応する硬化剤を組み合わせることもできる。本発明のエポキシ体あるいは組成中にエポキシ樹脂を含む場合の硬化剤としては、ジシアソニアミド、テトラメチルグアニジン、芳香族アミン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、酸無水物、その他脂肪

族、脂環族の各種アミン等の一種または二種以上が用いられる。芳香族アミンとしては前記の芳香族ジアミンが代表的なものである。組成物中にシアネート化合物、ビスマレイミドを含む場合の硬化剤としては、上記芳香族ジアミンおよび脂環族ジアミンが代表的である。これらの硬化剤は単独に樹脂組成物中に配合しても、あるいはそれ対応する成分のプレポリマーの形で組成物中に配合させることもできる。

【0036】上記の樹脂組成物は、触媒を含まなくても比較的短時間で熱硬化することができるが、触媒を使用することにより、成形温度を下げられ、また時間をより短縮させることができる。このような触媒として、N,N-ジメチルアニリン、トリエチレンジアミン、トリ-n-ブチルアミン等のアミン類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、フェノール、レゾルシン、フロログルシン等のフェノール類、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸鉛、オレイン酸錫、オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛、チタンブチレート等の有機金属塩、塩化アルミニウム、塩化錫、塩化亜鉛等の塩化物、金属キレート類などを挙げることができ、これらの触媒は、単独もしくは二種以上の組み合わせでも使用することができる。

【0037】上記の組成物は、必要に応じて增量剤、充填剤(有機・無機フィラーを含む)、補強剤あるいは顔料などが併用される。例示すると、シリカ、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、カオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、雲母、パライト、カーボンブラック、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、ガラス粉、アルミニウム粉、鉄粉、銅粉、ガラス繊維、炭酸繊維、アルミナ繊維、アスベスト繊維、アラミド繊維、ガラス織布、ガラス不織布、アラミド不織布、液晶ポリエステル不織布等の一種または二種以上が挙げられる。

【0038】さらに、これらを用いた組成物は、成形、積層、接着剤、銅張積層板等の複合材料等の用途に用いられる。特に、シアネート体あるいはエポキシ体を単独もしくは組み合わせ用いた場合、樹脂を半硬化させたプリプレグ、このプリプレグを硬化させた積層板の利用例が代表的に挙げられる。また、エポキシ体を用いた場合、半導体封止材への利用例が代表的に挙げられる。

【0039】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量および重量平均分子量の測定にゲル・パーキエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により求めた。誘電率および誘電正接は、空洞共振振動法により求めた。

【0040】(実施例1)

2官能PPEオリゴマ一体の製法

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゅま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g(0.013 mol)、ジ-n-ブチルア

(8) 003-155340 (P 2003-155340A)

ミン79.5g (0.62 mol)、メチルエチルケトン 600g を仕込み、反応温度40°Cにて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール41.8g (0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール75.6g (0.62mol)の混合溶液(構造式(8)で示される2価のフェノールと構造式(9)で示される1価のフェノールのモル比率1:4)を2 L/minの空気のバーリングを行なながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバーリングを続けながら攪拌を行なった。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行なった後、イオン交換水で洗浄を行なった。得られた溶液をエバボレイターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、111.9gを得た。このものの数平均分子量は1000、重量平均分子量1350、水酸基当量が580であった。(以下この樹脂を「イ」と記す。)

シアネット体の製法

攪拌装置、温度計、滴下漏斗のついた反応器を-10°Cまで冷却し、クロロシアン(0.129mol)の塩化メチレン溶液を200ml仕込んだ。その後、あらかじめメチルエチルケトン250gに「イ」50.0g(水酸基0.086mol)とトリエチルアミン13.1g(0.129mol)を溶解した溶液を滴下漏斗から、反応液の温度が10°C以下になるように60分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間攪拌を行なった。その後、0.1Nの塩酸水溶液で3回洗浄とイオン交換水での水洗さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から塩化メチレンおよびメチルエチルケトンを除去し、さらに減圧乾燥を行い、シアネット体50.1gを得た。得られたものは、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)が消滅し、シアネット基由來の吸収ピーク(2250cm⁻¹)が発現していることから、100%の官能基変換を確認した。このように得られたシアネット体100部に対し、オクチル酸錫0.1部を加えて、160°Cで溶融・脱気・成形し、230°Cで3時間硬化を行い、硬化物を得た。この硬化物は、動的粘弾性の測定(DMA)より、ガラス転移温度が242°Cであった。また、1GHzでの誘電率は2.73、誘電正接は0.0061が得られた。

【0041】(実施例2)

2官能PPEオリゴマーベの製法

攪拌装置、温度計、空気導入管、じやま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g(0.013 mol)、ジ-n-ブチルアミン79.5g (0.62 mol)、メチルエチルケトン 600g を仕込み、反応温度40°Cにて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール41.8g (0.15mol)と2,6-ジメチルフェノール56.7g (0.46 mol)と2,3,6-トリメチルフェノール21.1g (0.16mol)の混合溶液(構造式(8)で示される2価のフェノールと構造式(9)で示される1価のフェノール

のモル比率1:4)を2 L/minの空気のバーリングを行なながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバーリングを続けながら攪拌を行なった。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行なった後、イオン交換水で洗浄を行なった。得られた溶液をエバボレイターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、111.9gを得た。このものの数平均分子量は1000、重量平均分子量1350、水酸基当量が580であった。

(以下この樹脂を「ロ」と記す。)

シアネット体の製法

攪拌装置、温度計、滴下漏斗のついた反応器を-10°Cまで冷却し、クロロシアン(0.144mol)の塩化メチレン溶液を200ml仕込んだ。その後、あらかじめメチルエチルケトン250gに「イ」50.0g(水酸基0.096mol)とトリエチルアミン14.6g(0.144mol)を溶解した溶液を滴下漏斗から、反応液の温度が10°C以下になるように60分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間攪拌を行なった。その後、0.1Nの塩酸水溶液で3回洗浄とイオン交換水での水洗さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から塩化メチレンおよびメチルエチルケトンを除去し、さらに減圧乾燥を行い、シアネット体50.8gを得た。得られたものは、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)が消滅し、シアネット基由來の吸収ピーク(2250cm⁻¹)が発現していることから、100%の官能基変換を確認した。このように得られたシアネット体100部に対し、オクチル酸錫0.1部を加えて、160°Cで溶融・脱気・成形し、230°Cで3時間硬化を行い、硬化物を得た。この硬化物は、動的粘弾性の測定(DMA)より、ガラス転移温度が251°Cであった。また、1GHzでの誘電率は2.70、誘電正接は0.0053が得られた。

【0042】(実施例3)

2官能PPEオリゴマーベの製法

攪拌装置、温度計、空気導入管、じやま板のついた2Lの縦長反応器にCuBr₂ 2.7g(0.012 mol)、ジ-n-ブチルアミン70.7g (0.55 mol)、メチルエチルケトン 600g を仕込み、反応温度40°Cにて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール55.7g (0.21mol)と2,6-ジメチルフェノール50.4g (0.41 mol)の混合溶液(構造式(8)で示される2価のフェノールと構造式(9)で示される1価のフェノールのモル比率1:2)を2 L/minの空気のバーリングを行なながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバーリングを続けながら攪拌を行なった。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行なった後、イオン交換水で洗浄を行なった。得られた溶液をエバボレイターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、100.3gを得た。このものの数平均分子量

(9) 003-155340 (P2003-155340A)

子量は650、重量平均分子量810、水酸基当量が310であった。(以下この樹脂を「ハ」と記す。)

エポキシ体の製法

攪拌装置、温度計、滴下漏斗のついた反応器を100°Cまで加熱し、「ハ」40g(水酸基0.129mol)とエピクロロヒドリン360.0gを仕込んだ。その後、あらかじめエタノール250gにナトリウムエトキシド10.5g(0.155mol)を溶解した溶液を滴下漏斗から、60分かけて滴下し、さらに滴下終了後5時間の攪拌を行った。その後、0.1Nの塩酸水溶液で3回洗浄とイオン交換水での水洗さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から過剰のエピクロロヒドリンを留去し、さらに減圧乾燥を行い、エポキシ体45.9gを得た。得られたものは、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)の消滅と、さらにNMRの分析によりグリシジルエーテル由来のピークの発現から、100%の官能基変換を確認した。このよう得られたエポキシ体100部に対し、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール3部を加えて、150°Cで溶融・脱気・成形し、180°Cで10時間硬化を行い、硬化物を得た。この硬化物は、動的粘弾性の測定(DMA)より、ガラス転移温度が197°Cであった。また、1GHzでの誘電率は2.75、誘電正接は0.0140が得られた。

【0043】(実施例4)

2官能PPEオリゴマート体の製法

攪拌装置、温度計、空気導入管、じやま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.1g(0.011mol)、ジ-n-ブチルアミン66.3g(0.51mol)、トルエン 500gを仕込み、反応温度40°Cにて攪拌を行い、あらかじめ600gのメタノールに溶解させた2価のフェノール2,2',3,3',5,5'へキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール20.9g(0.077mol)と2,6-ジメチルフェノール75.6g(0.62mol)の混合溶液(構造式(8)で示される2価のフェノールと構造式(9)で示される1価のフェノールのモル比率1:8)を2 L/minの空気のバーリングを行なながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバーリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバボレイターで濃縮し、70%のトルエン溶液とした(以下

この溶液を「ニ」と記す。)。この一部をさらに濃縮および減圧乾燥を行い、粉末を得た。このものの数平均分子量は1620、重量平均分子量2180、水酸基当量が810であった。

アリル体の製法

攪拌装置、温度計のついた反応器に、室温で塩化メチレン150gに「ニ」71.4g(水酸基0.062mol)とアリルブロマイド14.9g(0.123mol)とを溶解した溶液と、1Nの水酸化ナトリウム溶液120mlを仕込み、さらに相間移動触媒としてベンジルトリ-n-ブチルアンモニウムブロマイド2.2g(0.0062mol)を添加し、5時間の攪拌を行った。その後、0.1Nの塩酸水溶液で3回洗浄とイオン交換水での水洗さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から塩化メチレンを留去し、さらに減圧乾燥を行い、アリル体51.5gを得た。得られたものは、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)の消滅と、さらにNMRの分析によりアリル基由来のピークの発現から、100%の官能基変換を確認した。このよう得られたアリル体を150°Cで溶融・脱気・成形し、230°Cで3時間硬化を行い、硬化物を得た。この硬化物は、動的粘弾性の測定(DMA)より、ガラス転移温度が216°Cであった。また、1GHzでの誘電率は2.67、誘電正接は0.0035が得られた。

【0044】(比較例1)半導体封止材用のビフェニル型エポキシ樹脂である3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-グリシジルエーテル100部に対し、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール3部を加えて、150°Cで溶融・脱気・成形し、180°Cで10時間硬化を行い、硬化物を得た。この硬化物は、動的粘弾性の測定(DMA)より、ガラス転移温度が133°Cであった。また、1GHzでの誘電率は3.06、誘電正接は0.030が得られた。

【0045】(比較例2)半導体封止材用のジシクロペニタジエン型エポキシ100部に対し、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール3部を加えて、150°Cで溶融・脱気・成形し、180°Cで10時間硬化を行い、硬化物を得た。この硬化物は、動的粘弾性の測定(DMA)より、ガラス転移温度が182°Cであった。また、1GHzでの誘電率は2.90、誘電正接は0.020が得られた。

【0046】以上の結果を表1にまとめた。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
誘電率(1GHz)	2.73	2.70	2.75	2.67	3.06	2.90
誘電正接(1GHz)	0.0061	0.0053	0.0140	0.0035	0.030	0.020
Tg(DMA)/°C	242	251	197	216	133	182

【0047】

【発明の効果】本発明の熱硬化型PPEのオリゴマート体は、汎用の溶剤に可溶であり、他の熱硬化性樹脂との相溶性がよい。そのため、例えば、積層板のワニスが容易に調整でき、成形加工性に優れる積層材料を製造する事

ができる。また、単独もしくは他樹脂と混合した硬化物においても、低誘電特性が達成され、PPEポリマーの優れた特性を引継いだ電気・電子材料となる。ビフェニル型エポキシと比較すると、ビフェニルに2,6-ジメチルフェノールあるいは2,3,6-トリメチルフェノールからなる

(10) 03-155340 (P 2003-155340A)

フェニレンエーテル構造を付加した本発明化合物が非常に有用であることを見出した。さらに、半導体封止材用途に用いられる特殊タイプのエポキシであり、低誘電特性をもつエポキシと比較しても、その特性に優位性を見出した。

フロントページの続き

(72) 発明者 宮本 真
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内